

BULKY AND SOFT PAPER

Patent number: JP2002155494
Publication date: 2002-05-31
Inventor: OHASHI REIJI; RYU YUKIKO; NAKAMURA
MITSUTOSHI; ISHIDA MASASHI; NANRI YASUTOKU
Applicant: JUJO PAPER CO LTD
Classification:
- international: *D21H21/22; D21H21/22; (IPC1-7): D21H21/22*
- european:
Application number: JP20000345847 20001113
Priority number(s): JP20000345847 20001113

Report a data error here

Abstract of JP2002155494

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce printing paper that has satisfactory bulkiness and softness even in the case where the face temperature of the paper lowers down on an early drying step in the paper-making process. **SOLUTION:** In the process of producing the objective bulky and soft paper, a bulking and softening agent that is liquid or melts at ≤ 40 deg.C and has an HLB value of ≤ 6 is contained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-155494
(P2002-155494A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

データベース (参考)

D 2 1 H 21/22

D 2 1 H 21/22

4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-345847 (P2000-345847)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000.11.13)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 大橋 玲二

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社技術研究所内

(72) 発明者 龍 由紀子

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100074572

弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 嵩高柔軟紙

(57) 【要約】

【課題】 抄紙工程の初期の乾燥工程で紙面温度が低くなった場合でも十分な嵩高性を示し、かつ柔軟性を持つ印刷用紙を提供する。

【解決手段】 液体若しくは融点が40℃以下で、かつHLB価が6以下である嵩高柔軟剤を含有させる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体若しくは融点が40℃以下で、かつHLB価が6以下である嵩高柔軟剤を含有することを特徴とする嵩高柔軟紙。

【請求項2】 嵩高柔軟剤が、多価アルコールと、高級不飽和脂肪酸及び／または高級分岐脂肪酸とのエステル化合物であることを特徴とする請求項1記載の嵩高柔軟紙。

【請求項3】 界面活性剤を嵩高柔軟剤に対して10.0重量%以下含有することを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の嵩高柔軟紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は嵩高で、かつ柔軟性を有する印刷用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の活字離れを反映して、急激にコミック本やペーパーバックが普及してきた。これに伴ない、紙にも軽量化や柔軟性付与が求められている。ここで、紙の軽量化とは、紙の厚さは維持した上での軽量化、すなわち嵩高化（低密度化）のことを指す。環境問題が叫ばれている現在、森林資源から製造される製紙用パルプを有効に活用する上でも、紙の軽量化は避けて通れない問題である。また、柔軟性付与とは、紙の厚さを維持した上で紙の曲げこわさ、すなわち本を開いた時に自然に閉じることなく、開いた状態を十分に保つことのできる紙のしなやかさのことを指す。

【0003】紙を嵩高にする方法としては架橋パルプを用いる方法（特開平4-185792号公報等）や合成繊維との混抄による方法（特開平3-269199号公報等）、パルプ間に無機物等の充填物を満たす方法（特開平3-124895号公報等）、発泡性粒子を用いる方法（特開平5-230798号公報、特開平11-200282号公報等）などがある。しかしながら、架橋パルプや合成繊維等の使用は紙のリサイクルを不可能にしてしまう。また、パルプ間に充填物を満たす方法や発泡性粒子を用いる方法では紙力が著しく低下する。また、界面活性剤を用いる方法（WO98/03730号公報、特開平11-200283号公報、特開平11-200284号公報、特開平11-200285号公報、特開平11-269799号公報、特開平11-350380号公報等）も報告されている。

【0004】一方、紙の柔軟性は、繊維の種類、紙の密度、紙の水分等多くの因子が繊維に関与して発現するものと考えられている。家庭用の紙製品、例えばトイレットペーパー、ティッシュペーパーなどは、その用途上適度な柔らかさが要求されるため、これまでに多くの柔軟剤が開発されており、グリセリン、ポリエチレングリコール、尿素、パラフィン乳化物、第4級アンモニウム塩などが紙に柔軟性を発現させる効果を持つことが知られている。また、ジ長鎖アルキル型第4級アンモニウム塩を含有する柔軟剤（特開昭63-165597号公報、特開平8-2

96197号公報等）、ジ長鎖アルキル型第4級アンモニウム塩及びグリセリンと、水又は炭素数4以下の脂肪族アルコールを含有する柔軟剤（特開平4-100995号公報）、ラノリン及びラノリン誘導体を含有する柔軟剤（特開昭53-147803号公報）、ウレタンアルコール又はその4級化合物を含有する柔軟剤（特開昭60-139897号公報）、カチオン性オリゴマーを含有する柔軟剤（特開昭63-251049号公報）、ポリアミド誘導体を含有する柔軟剤（特開昭51-38600号公報）、ピロリドンカルボン酸もしくはその塩（特開平7-189170号公報）なども報告されている。

【0005】しかしながら、これらの嵩高剤や柔軟剤を実際の抄紙工程で使用しても嵩高化や柔軟化の効果が十分に発揮されないことがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、抄紙の乾燥工程で紙面温度が低くなった場合でも十分な嵩高性を示しかつ柔軟性を持つ印刷用紙を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、液体若しくは融点が40℃以下の嵩高柔軟剤を含有することにより、何らかの原因により抄紙の乾燥工程で紙面温度が低くなった場合でも十分な嵩高性を示しかつ柔軟性に優れた紙が得られることを見出した。また、用いる嵩高柔軟剤のHLB価は6以下であることが好ましいことを見出し、本発明を完成するに至った。更にはその嵩高柔軟剤が多価アルコールと高級不飽和脂肪酸または高級分岐脂肪酸とのエステルであることがより好ましい。また、原料パルプに対して嵩高柔軟剤を0.1重量%以上5.0重量%以下の範囲で添加することが好ましく、紙質をあまり変化させずに嵩高柔軟性にするには0.2重量%以上2.0重量%以下の範囲で添加することがより好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明する。

【0009】本発明に用いられる嵩高柔軟剤とは、分子内に疎水基と親水基とを両方持っているものであって、現在よく知られているものは界面活性剤である。その例として、高級アルコール及び高級脂肪酸のアルキレンオキサイド付加物などを挙げることができるが、紙を嵩高柔軟にすることが可能な薬品であれば特に界面活性剤に限定されることはない。また、脂肪族ポリアミドアミン化合物の中にも嵩高柔軟効果を有するものがあることも知られている。現在、販売されている嵩高柔軟剤としては、BASF社のスルゾールVL、Bayer社のバイポリウムPリキッド、三晶（株）のリアクトベイク（不透明性向上剤）、花王（株）のKB-08T、KB-115といった薬品が挙げられる。嵩高柔軟の機構については明らかでなく、しかも嵩高柔軟剤として上市されて

いる薬品の組成は同一ではないが、いずれにしても抄紙時にパルプ繊維に定着し、パルプ繊維間の結合距離を増すことにより嵩高柔軟性が発現すると考えられている。

【0010】嵩高柔軟化のメカニズムとしては、嵩高柔軟剤がドライヤーの熱で融解し繊維表面を覆う結果、繊維自体が疎水化され、繊維間水素結合が阻害されて嵩高柔軟効果が発現すると考えられている。ところが、何らかの原因で乾燥工程の効率が低下して紙面温度が十分に上がらなくなった場合、嵩高柔軟剤が融解しないため被覆性が低下し、繊維が十分に疎水化されず、繊維間水素結合が生成してしまい十分な嵩高柔軟性を示さなくなる。また、嵩高柔軟剤が融解したとしても、紙に十分な熱がかからない場合は、融解する前に繊維間水素結合が生成してしまい、十分な嵩高柔軟効果を示しにくくなる。一般的な抄紙機の乾燥工程における紙面温度は、湿紙の温度が一定になるまでの期間（予熱乾燥期間）で40℃から55℃、それ以降の湿紙の温度は55℃から80℃程度である。また、嵩高柔軟性は、一般にパルプの繊維間結合が形成される前の予熱乾燥期間で効果が発現し始める。

【0011】そこで、紙面温度、特に予熱乾燥期間の紙面温度と紙の嵩高柔軟性の関係について検討した結果、少量の熱量で容易に融解することが可能である、室温で液体であるか若しくは融点が40℃以下である嵩高柔軟剤を使用することにより、繊維表面を効率よく疎水化し、効果的に低密度かつ柔軟性の改善された紙を抄造できることを見出した。

【0012】一般に、高級飽和脂肪酸エステルは常温で固体である場合が多いが、高級不飽和脂肪酸エステルや高級分岐脂肪酸エステルはほとんどが液体であり、また、固体であっても融点が40℃以下である場合が多い。

【0013】本発明の嵩高柔軟剤として用いられる、多価アルコールと、高級不飽和脂肪酸及び／または高級分岐脂肪酸とのエステル化合物の具体例としては以下の化合物が挙げられる。

【0014】エチレングリコールモノオレエート、エチレングリコールジオレエート、エチレングリコールモノリノレート、エチレングリコールジリノレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンジオレエート、グリセリントリオレエート、グリセリンモノリノレート、グリセリンジリノレート、グリセリントリリノレート、プロピレングリコールモノオレエート、プロピレングリコールジオレエート、プロピレングリコールモノリノレート、プロピレングリコールジリノレート、ペンタエリスリトールモノオレエート、ペンタエリスリトールジオレエート、ペンタエリスリトールトリオレエート、ペンタエリスリトールテトラオレエート、ペンタエリスリトールモノリノレート、ペンタエリスリトールジリノレート、ペンタエリスリトールトリリノレート、ペンタエリスリトールテトラリノレート、ソルビタンジオレエー

ト、ソルビタントリオレエート、ソルビタンテトラオレエート、ソルビタンジリノレート、ソルビタントリリノレート、ソルビタンテトラリノレートなどの高級不飽和脂肪酸エステル。

【0015】エチレングリコールモノイソステアレート、エチレングリコールジイソステアレート、グリセリンモノイソステアレート、グリセリンジイソステアレート、グリセリントリイソステアレート、プロピレングリコールモノイソステアレート、プロピレングリコールジイソステアレート、ペンタエリスリトールモノイソステアレート、ペンタエリスリトールジイソステアレート、ペンタエリスリトールトリイソステアレート、ペンタエリスリトールテトライソステアレート、ソルビタンジイソステアレート、ソルビタントリイソステアレート、ソルビタンテトライソステアレートなどの高級分岐脂肪酸エステル。などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0016】また、嵩高柔軟剤のHLB価が高く十分な疎水性を持たない嵩高柔軟剤は繊維を疎水化することができないため目的とする嵩高柔軟効果を示さない場合がある。従って、繊維に十分な疎水性を付与するためには、HLB価が6以下である必要がある。ただし、あまり疎水性が高すぎると、水に効率的に分散することが難しくなり、繊維に均一に吸着できなくなり、結果的には十分な嵩高柔軟性が得られない。そこで、疎水性が高い嵩高柔軟剤を使用する際には、水に十分に分散させるために分散性に優れた界面活性剤を併用して均一な乳化液を作ることが重要である。嵩高柔軟剤の中には自己乳化性を有するものもあるが、疎水性が高い嵩高柔軟剤を使用する際には、嵩高柔軟剤に対する界面活性剤の配合割合は10.0重量%以下含有することが好ましい。

【0017】本発明の嵩高柔軟剤を乳化するために用いられる界面活性剤の具体例としては以下の化合物が挙げられる。すなわち、ベレックスOT-P（花王）、デモールEP（花王）、ディスパーTL（明成化学）、ゴーセランL-3266（日本合成化学）、アロンT-40（東亜合成化学）などのアニオン性界面活性剤、エマルゲンA-60（花王）、エマルミン50（三洋化成）などのノニオン性界面活性剤、カチオンDS（三洋化成）、コータミン86W（花王）、コータミンD86P（花王）などのカチオン性界面活性剤などを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0018】嵩高柔軟剤はパルプ繊維間の結合の阻害要因となるため、一般に紙の強度が低下し、紙の嵩高柔軟性が発現する。しかし、ある一定以上に添加量を増やしてもその効果が頭打ちになってしまう。すなわち、原料パルプに対して嵩高柔軟剤を0.1重量%以上5.0重量%以下添加することが好ましい。また、添加量が多すぎると紙の摩擦係数が極端に変化してしまうなど一般紙質への影響が出る場合もある一方、少なすぎると嵩高柔軟剤の

種類によっては嵩高柔軟効果が十分に発現しない場合があるので、0.2重量%以上2.0重量%以下添加することがより好ましい。

【0019】本発明の嵩高柔軟紙は、各種パルプから通常の製紙工程によって製造される。原料パルプには、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプなどを単独または任意の割合で混合して使用することができる。抄紙時のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。

【0020】本発明の嵩高柔軟紙は填料を含有してもよい。填料としては一般に使用されているものが使用でき、特に限定されるものではないが、例えばクレー、焼成クレー、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛などの無機填料、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子などの有機填料が、単独でまたは適宜2種類以上を組み合わせで使用される。

【0021】本発明の嵩高柔軟剤を含有する紙を得るには、通常の抄紙工程に嵩高柔軟剤をそのまま若しくは嵩高柔軟剤の乳化液を添加（いわゆる内添）すればよい。添加する場所は、パルプスラリーと均一に混合できるところであれば特に限定されるものではない。

【0022】本発明の嵩高柔軟紙を製造する際において、従来から使用されている各種のノニオン性、カチオン性の歩留まり剤、汙水度向上剤、紙力向上剤、内添サイズ剤等の抄紙用内添助剤が必要に応じて適宜選択して使用される。

【0023】製紙用内添助剤としては、例えば、硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウム等の塩基性アルミニウム化合物や、水に易分解性のアルミナゾル等の水溶性アルミニウム化合物、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄等の多価金属化合物、シリカゾル等が挙げられる。

【0024】次に各種サイズ剤としては、アルキルケテンダイマー系化合物、アルケニル無水コハク酸系化合物、スチレン-アクリル系化合物、高級脂肪酸系化合物、石油樹脂系サイズ剤やロジン系サイズ剤が挙げられる。

【0025】その他製紙用助剤として各種澱粉類、ポリアクリルアミド、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド、ポリアミン樹脂、ポリアミン、ポリエチレンイミン、植物ガム、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリエチレンオキシド、親水性架橋ポリマー粒子分散物及びこれらの誘導体あるいは

は変成物等の各種化合物が例示できる。

【0026】更に、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添剤を用途に応じて適宜添加することもできる。なお、本発明の紙の製造方法は、その抄紙方法が例えば抄紙pHが4.5付近である酸性抄紙によるものか、あるいは炭酸カルシウム等のアルカリ性填料を主成分として含み、抄紙pHが約6の弱酸性〜約9の弱アルカリ性で行う、いわゆる中性抄紙によるものか等については特に限定されず、全ての抄紙方法によって得られる紙を対象とする。また、抄紙機も長網抄紙機、ツインワイヤー機、ヤンキー抄紙機等を適宜使用できる。

【0027】本発明の嵩高柔軟紙は、例えばオフセット印刷用紙として好適である。その他にも凸版印刷用紙、電子写真用紙、あるいはインクジェット記録用紙、感熱記録紙、感圧記録紙などの情報記録用紙の原紙にも使用することができる。また、塗工紙用原紙としての使用も好ましい態様である。

【0028】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。通常の抄紙工程における紙の紙面温度をシミュレートする方法として、手すきシートを2種類の乾燥機を用いて乾燥して両者を比較した。すなわち、予熱乾燥期間の紙面温度が通常より低くなる場合（低温乾燥）を想定して送風乾燥機、及び予熱乾燥期間の紙面温度が通常若しくは通常より高くなる場合（高温乾燥）を想定して環境試験機を用いて評価した。ここでは、予熱乾燥期間の紙面温度として初期紙面温度を用いた。

・低温乾燥：送風乾燥機（初期紙面温度40℃、加熱温度105℃）

・高温乾燥：環境試験機（初期紙面温度70℃、加熱温度105℃）

【0029】実施例及び比較例で製造した嵩高柔軟紙について下記の項目について測定し、評価した。結果は表1に示した。

・密度：JIS P 8118に準拠

・引張り強度：JIS P 8113に準拠

・クラーク剛度：JIS P 8143に準拠

・嵩高柔軟剤のHLB価：次式により算出した。

$HLB \text{ 価} = 20 \times (\text{親水基部分の分子量}) / (\text{全分子量})$

【0030】[実施例1] 嵩高柔軟剤としてペンタエリスリトールジオレエート（試薬：東京化成、液体、HLB価=4.0）10.0gと、分散剤としてベレックスOT-P（花王（株）製）0.1gを良く混合し、それを1000gの水に添加して、乳化機を用いて回転数10,000rpmにて10分間攪拌を行ない嵩高柔軟剤の乳化液を調製した。パルプ分としてLBKP（ろ水度 CSF350ml）を使用した。これに前述の嵩高柔軟剤の乳化液を対パルプ当たり1.0重量%となるように添加して紙料を調製した。

そして丸型手すき機を用いて坪量60g/m²となるように抄紙し、4.18k g/cm²の有効プレス圧にてプレスし、送風乾燥器（紙面温度40℃）及び環境試験機（紙面温度70℃）を用い1時間乾燥して嵩高柔軟紙を得た。

【0031】〔実施例2〕嵩高柔軟剤としてグリセリントリオレエート（試薬：東京化成（株）製、液体、HLB価=2.0）10.0gと分散剤としてエマルゲンA-60（花王（株）製）0.2gを使用して嵩高柔軟剤の乳化剤を調製した以外は実施例1と同様にして嵩高柔軟紙を得た。

【0032】〔実施例3〕嵩高柔軟剤としてグリセリンモノリノレート（試薬：東京化成、液体、HLB価=5.1）10.0gと分散剤としてカチオンDS（三洋化成（株）製）0.15gを使用して嵩高柔軟剤の乳化剤を調製した以外は実施例1と同様にして嵩高柔軟紙を得た。

【0033】〔実施例4〕嵩高柔軟剤としてペンタエリスリトールジイソステアレート（自製、液体、HLB価

=4.0）0.3gを使用して嵩高柔軟剤の乳化剤を調製した以外は実施例1と同様にして嵩高柔軟紙を得た。

【0034】〔比較例1〕嵩高柔軟剤としてペンタエリスリトールジステアレート（試薬：東京化成（株）製、融点51℃、HLB価=4.0）を使用して嵩高柔軟剤の乳化剤を調製した以外は実施例1と同様にして嵩高柔軟紙を得た。

【0035】〔比較例2〕嵩高柔軟剤としてソルビタンモノラウレート（試薬：東京化成（株）製—Span#20、液体、HLB価=9.4）を使用して嵩高柔軟剤の乳化剤を調製した以外は実施例1と同様にして嵩高柔軟紙を得た。

【0036】〔比較例3〕実施例1において嵩高柔軟剤を添加しない以外は実施例1と同様にして手すきシートを得た。

【0037】

【表1】

	HLB価 (—)	低温乾燥器			高温乾燥器		
		密度 (g/cm ³)	裂断長 (km)	クラーク剛度 (cm ³ /100)	密度 (g/cm ³)	裂断長 (km)	クラーク剛度 (cm ³ /100)
実施例1	4.0	0.49	2.62	36.3	0.51	2.65	36.1
実施例2	2.0	0.49	2.55	38.0	0.50	2.49	35.1
実施例3	5.1	0.50	2.59	37.8	0.50	2.56	35.2
実施例4	4.0	0.51	2.69	38.7	0.51	2.55	37.6
比較例1	4.0	0.54	2.91	44.3	0.51	2.79	36.2
比較例2	9.4	0.56	3.01	47.2	0.55	2.98	42.3
比較例3	—	0.58	3.43	48.3	0.59	3.52	49.0

表1に示す様に実施例1～4と比較例1とを比べると、嵩高柔軟剤として常温で液体である高級不飽和脂肪酸エステルや高級分岐脂肪酸エステル塩を用いることにより、融点が高い高級飽和脂肪酸エステルを用いた場合に比べて、初期紙面温度が低い場合でも嵩高で、クラーク剛度が低下した紙が得られた。すなわち、実施例では乾燥温度（初期紙面温度）にかかわらず十分な嵩高柔軟効果が発現しているが、比較例（融点が40℃を超える嵩高柔軟剤を用いた場合）では、嵩高柔軟効果を発現させるた

めには十分に高い初期紙面温度が必要であることが分かる。また、実施例1～4と比較例2とを比べると、嵩高柔軟剤のHLB価が6以下であれば、十分な嵩高柔軟効果が得られることが分かる。

【0038】この様に、液体若しくは融点が40℃以下で、かつHLB価が6以下である嵩高柔軟剤を用いることにより、初期の乾燥工程で紙面温度が低くなった場合でも十分な嵩高柔軟性を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 充利
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社技術研究所内

(72)発明者 石田 昌史
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社技術研究所内

(72)発明者 南里 泰徳
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4L055 AA03 AC06 AG34 AH50 EA20
EA29 EA32 FA16 FA23 GA08
GA15